Über Indigosole und ihr adsorptives Verhalten

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

MAX STÄUBLE
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Über Indigosole und ihr adsorptives Verhalten

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

MAX STÄUBLE

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1941

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 13. Dezember 1940.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Herrn *Max Stäuble* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 13. Dez. 1940 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 13. Dez. 1940 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Indigosole und ihr adsorptives Verhalten

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIII,
Fasciculus Quartus, 1940.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0101

Theoretischer Teil.

Unter Indigosolen versteht man die Alkalisalze der sauren Schwefelsäure-ester von Leukoküpenfarbstoffen, wie sie im Jahre 1921 von *M. Bader* und *Ch. Sunder* hergestellt und zum Drucken und Färben vorgeschlagen wurden. Der Name „Indigosol" leitet sich vom einfachsten Gliede, dem Indigo ab, dessen Leuko-estersalz früher Indigosol DH genannt wurde und heute als Indigosol O im Handel ist (Formel I). Weitere Vertreter dieser Körperklasse wurden in der Folge von *Durand & Huguenin* in Basel und bald darauf auch von der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* sowie den *Scottish Dyes Ltd.* in den Handel gebracht.

Die Indigosole der einfachen Indigoide und Thioindigoide sind meist farblos, die von Anthrachinon-Küpenfarbstoffen abgeleiteten farbig. Durch saure Oxydationsmittel wird die Estergruppe hydrolytisch abgespalten und die Leukoverbindung rasch zum unlöslichen Küpenfarbstoff oxydiert[1]). Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Verwendung in der Färberei und namentlich im Zeugdruck, indem sie beispielsweise mit Natriumnitrit und Verdickung aufgedruckt und später durch verdünnte Schwefelsäure zum Farbstoff entwickelt werden.

Von den etwa 150 Publikationen (ohne die Patente) über Indigosole behandeln die meisten technische Einzelheiten der praktischen Anwendung[2]). An dieser Stelle sei nur auf einige grundlegende zusammenfassende Publikationen von *M. Bader*[3]), *Th. Voltz*[4]) und *W. Christ*[5]) hingewiesen[6]).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war eine Untersuchung über das adsorptive Verhalten, besonders die Substantivität der Indigosole, d. h. ihre Fähigkeit, von Baumwolle adsorbiert zu werden, bzw. sich aus wässriger Lösung an Baumwolle anzureichern. Während

[1]) Säuren allein geben nach *M. Bader* bei vielen Indigosolen die freie Leukoverbindung, beim einfachen Indigosol O aber intramolekulare Disproportionierungsprodukte des Leuko-indigos. Hingegen lassen sich Indigosole in saurer Lösung auf Wolle und Seide nach Art eines Säurefarbstoffs anwenden.

[2]) Die Literatur ist in der Diss. *M. Stäuble*, Basel 1940, zusammengestellt.

[3]) *M. Bader*, Chim. et Ind. **1924**, Mai 449, 455 *(Vaucher* und *Bader)*; Ch. Ztg. **61**, 741, 763 (1937); Bull. Fédération intern. associations chimistes textile couleur **2**, 169 (1937); Am. Dyestuff Rep. **27**, 455 (1938).

[4]) *Th. Voltz*, Ass. amicale anciens élèves Mulhouse, Annuaire **1933**, 73.

[5]) J. Soc. Dyers Colourists **54**, 93 (1938).

[6]) Vgl. auch die Lit. in *G. Schultz'* Farbstofftabellen Nr. 1303 (7. Aufl. 1931).

einige der einfachsten und ältest bekannten Indigosole keine merkliche Affinität zur Baumwolle zeigten, machte man bald in der Industrie die Erfahrung, dass andere Indigosole bei der Einwirkung ihrer wässrigen Lösung auf Baumwolle „aufziehen". Die Lösung verarmt mehr oder weniger und musste durch Nachgeben konz. Lösungen wieder auf die ursprüngliche Stärke gebracht werden. Auch bei der Weissreserve auf Indigosol O4B stellte man schon ein merkliches Haftvermögen fest. Solche Beobachtungen wurden von *M. Bader* wie auch von *W. Christ* unter technischen Gesichtspunkten mitgeteilt.

Demnach liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Grundierung der Baumwolle mit Naphtolen zum Zwecke der späteren Entwicklung zu unlöslichen Azofarbstoffen „auf der Faser". 2-Naphtol ist in alkalischer Lösung nicht substantiv, Naphtol AS (2-Oxy-3-naphtoesäure-anilid) und noch mehr Naphtol AS-SW (2-Oxy-3-naphtoesäure-β-naphtylamid) werden von Baumwolle adsorbiert. Wissenschaftlich sind diese Beispiele von *W. Christ* sowie von *E. Scheel* untersucht worden.

In langjährigen Versuchen wurden von *P. Ruggli* und Mitarbeitern Studien über die Substantivität von Azofarbstoffen ausgeführt[1]), wobei neben dem Aufziehvermögen (Adsorption) auch die Haftfestigkeit berücksichtigt wurde. Letztere wurde durch ihr Gegenteil, die Abziehprobe (Desorption) bestimmt, so dass sich die Gleichung ergab:

Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit = Substantivität
oder Adsorption minus Desorption = Substantivität.

Auf die Methoden zur praktischen Messung sei hier nur hingewiesen[2]). Es ergeben sich zwei Werte in Prozentzahlen, deren Differenz die Substantivität ergibt. Allerdings hat gerade bei den Indigosolen die Abziehbarkeit keine praktische Bedeutung, da die mit Indigosollösungen behandelte Baumwolle keiner Spülung oder Waschprobe unterworfen wird, sondern direkt im Oxydationsbad zur waschechten Färbung entwickelt wird. Immerhin war die Prüfung einiger Beispiele auch unter solchen der Technik fremden Bedingungen als Ergänzung erwünscht.

Wir haben die Zahl der Beispiele auf 4 beschränkt, um diese möglichst genau zu untersuchen. Es handelt sich um

Indigosol O (I), das Indigosol des gewöhnlichen Indigos,
Indigosol O4B (II), das Indigosol des 5,7,5′,7′-Tetrabromindigos,
Indigosolrosa IR extra (III), das Indigosol des 4,4′-Dimethyl-6,6′-dichlor-thioindigos,
Indigosolgrün IB (IV), das braunrote Indigosol des grünen Dimethoxy-dibenzanthrons[3]).

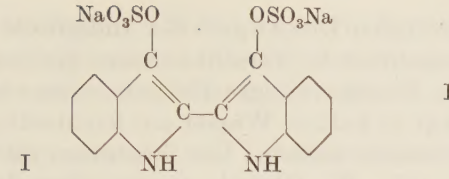
Die Produkte wurden uns in technisch vorgereinigter Form von der Firma *Durand & Huguenin A.-G.* in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt.

---

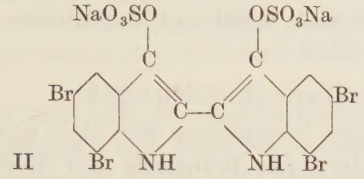
[1]) Letzte Arbeit Helv. **22**, 1170 (1939); dort sind S. 1171 in Fussnote 5 und 6 die früheren Arbeiten zitiert.

[2]) Vgl. namentlich *Melliand*'s Textilber. **15**, 68 (1934).

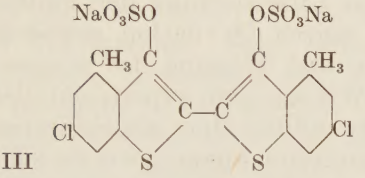
[3]) Der zugehörige Küpenfarbstoff ist bekannt als Caledone Jade Green G *(Scottish Dyes Ltd.)* oder Indanthrenbrillantgrün B *(I. G.-Farbenindustrie A.-G)*.



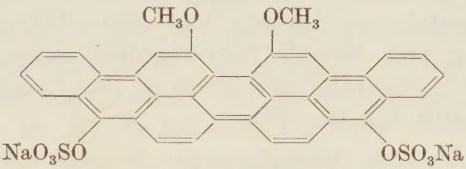
I Indigosol O



II Indigosol O4B



III Indigosolrosa IR extra



IV Indigosolgrün IB

A. Eigenschaften der Indigosole (Substanzen I—IV).

1. Beständigkeit.

Die technischen pulverförmigen Indigosolpräparate sind bei Ausschluss von Licht beständig. Sie reagieren schwach alkalisch, da sie, abgesehen von einem Gehalt an anorganischen Neutralsalzen, meist mit etwas Natriumcarbonat oder -bicarbonat stabilisiert sind.

Nach völliger Reinigung reagierten die Produkte neutral. In fester Form erwiesen sich reine Präparate von Indigosol O4B (II) und Indigosolrosa IR extra (III) unter Lichtausschluss als jahrelang beständig. Das gewöhnliche Indigosol O (I) ist in ganz reinem Zustande auch beständig. Ist aber durch Zufall an einem Punkte eine spurenweise Zersetzung eingetreten, so breitet sie sich infolge der entstehenden sauren Reaktion langsam aus. Ein mehrere Centimeter grosser plattenförmiger Krystall (Tetrahydrat von I) begann sich nach einem Jahre mit Indigokryställchen zu überziehen, die sich von bestimmten Stellen aus wie eine Infektion ausbreiteten. Die praktische Haltbarkeit unserer reinen Indigosol O-Präparate betrug 4 Wochen bis 1 Jahr. Das Indigosolgrün IB (IV) war nach der Reinigung überhaupt nicht haltbar, sondern oxydierte sich sofort.

Die wässrigen neutralen Lösungen der Indigosole I, II und III waren unter Lichtausschluss in verschlossenem Gefäss Wochen bis Monate haltbar, wenn frischgereinigte Präparate verwendet wurden. Das Indigosol O (I) war in kaltem Wasser am leichtesten, das Indigosolrosa (III) am schwersten löslich. Von letzterem löste sich 1 g in 30 cm^3 Wasser von 17°. *W. Christ*[1]) macht über die Löslichkeit zahlenmässige Angaben, die sich wohl auf technische Produkte beziehen dürften.

2. Gehaltsbestimmungen.

Für alle Untersuchungen benötigten wir eine zuverlässige Gehaltsbestimmung, insbesondere zur Kontrolle der Reinigungsoperationen und zur analytischen Untersuchung der Flotten. Diese Bestimmung beruht auf der sauren Oxydation gewogener Indigosolproben in wässriger Lösung und Wägung des ausgeschiedenen unlöslichen Küpenfarbstoffs. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, bewährte sich die Verwendung einer angesäuerten Nitritlösung nicht, da Überoxydationen eintreten können, wie sie schon von andern Autoren beobachtet wurden[2]). Hingegen bewährte sich analytisch eine verdünnte schwefelsaure Lösung von Eisen(III)-salz in Form einer Standardlösung von Eisen(III)-ammonium-alaun, deren Wirkung an eine richtige Temperatur gebunden ist (bei I und IV Zimmertemperatur, bei II und III 60—70°).

3. Reinigung.

Bei Indigosol O (I) bewährte sich das Auflösen in mässig warmem Alkohol zur Abtrennung der anorganischen Salze, worauf mit Äther gefällt wird. Das Krystallpulver ist ein labiles Alkoholadditionsprodukt, das an der Luft in ein ziemlich beständiges Trihydrat übergeht, welches durch Lösen in kaltem Wasser und Verdunsten ein beständiges, in Platten krystallisierendes Tetrahydrat $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2Na_2$, $4\,H_2O$ ergibt. Das wasserfreie reine Indigosol wird durch Erhitzen der reinen Hydrate unter Lichtausschluss im Stickstoffvakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° dargestellt. Reinheitsgrad 99,93%, sehr hygroskopisch. Alle Produkte wurden analysiert.

Die Reinigung des Indigosol O4B (II) erfolgte auf ähnliche Weise und führte zu einem Hexahydrat, aus dem durch Trocknung das wasserfreie Präparat erhalten wurde, Reinheitsgrad 99,7%.

Auch beim Indigosolrosa IR extra (III) wurde unter gewissen Vorsichtsmassregeln (Lichtausschluss) ein Hexahydrat sowie das wasserfreie Produkt vom Reinheitsgrad 99,85% isoliert.

Beim Indigosolgrün IB (IV) war die Reinigung sehr schwierig und führte zu keinem brauchbaren Erfolg, da nur zerfliessliche Flocken erhalten wurden, die sich an der Luft sofort oxydierten. Wir mussten uns daher mit einer Gesamtanalyse des technischen Produktes begnügen und dieses unter Berücksichtigung seines Gehaltes für die Versuche verwenden. Die Adsorptionsversuche sind daher hinsichtlich Salzeinfluss bei diesem Präparat nicht ganz korrekt.

---

[1]) J. Soc. Dyers Colourists **54**, 93 (1938).

[2]) *W. Christ* sowie *Th. Voltz*, loc. cit. Vgl. auch die früheren Arbeiten von *Th. Posner* und Mitarb. über die Einwirkung nitroser Gase auf Indigo, B. **53**, 93 (1920); **56**, 1621 (1923).

4. Salze, Solvate und Komplexe.

Von den Indigosolen I bis III wurden neben den bekannten Natriumsalzen auch die Salze mit Pyridin[1]), Anilin und Benzidin analysiert.

Von den Solvaten sind die Hydrate bereits oben erwähnt. Es wurden weiterhin isoliert

beim Indigosol O (I) eine labile Verbindung mit Alkohol (nicht analysierbar) und eine mit 4 Mol Aceton (analysierbar, aber wenig beständig),

beim Indigosol O4B (II) eine labile Verbindung mit Alkohol und ein Dipyridinkomplex des Dipyridinsalzes,

beim Indigosolrosa IR extra (III) eine drei Minuten lang beständige Verbindung mit 4 Mol Methylalkohol und eine etwas beständigere mit 3 Mol Äthylalkohol. Sehr bemerkenswert ist hier eine in Wasser unlösliche Verbindung mit 2 Mol Aceton, die ausserordentlich beständig ist und auch im Vakuum bei 100° das Aceton festhält. Erst bei 170—180° wird letzteres unter völliger Zersetzung abgegeben. Ähnlich verhält sich eine Komplexverbindung mit 1 Mol Acetyl-aceton, die erst bei 160—180° zersetzt wird.

Beim Indigosolgrün IB wurde keine Komplexbildung beobachtet.

Auf die Isomerie des Indigosols O mit dem von *L. Kalb*[2]) dargestellten Additionsprodukt von Natriumbisulfit an Dehydro-indigo haben schon *M. M. Tschilikin*[3]) wie auch *M. Bader*[4]) hingewiesen; wir können die von *M. Bader* bereits genannten Unterschiede bestätigen.

B. Diffusionsvermögen und Chromatographie der Indigosole.

1. Diffusion.

Die Diffusion durch 2-proz. Gelatinegallerte konnte nur beim braunroten Indigosolgrün IB (IV) direkt mit dem Auge verfolgt werden. Bei den andern (farblosen) Substanzen musste nach bestimmten Zeiten die Diffusionsstrecke durch Entwicklung zum Farbstoff sichtbar gemacht werden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Diffusion der Indigosole I—IV in mm.

Indigosol	Diffusion nach 48 h	Diffusion nach 72 h
Indigosol O (I)	20	26
Indigosol O4B (II).	9	12
Indigosolrosa IR extra (III)	21	28
Indigosolgrün IB (IV)	3	5

[1]) Technisch bekannt, da sie bei der Darstellung mit Chlorsulfonsäure in Pyridin zuerst erhalten und erst nachträglich in die Natriumsalze übergeführt werden.

[2]) B. **42**, 3642 (1909). [3]) B. **65**, 1652 (1932). [4]) loc. cit., S. 178.

Für den Dispersitätsgrad ergibt sich daraus die Reihenfolge:

(gröbste Teilchen) Indigosolgrün (IV) > Indigosol O4B (II) > Indigosol O (I) > Indigosolrosa IR extra (III) (kleinste Teilchen)

Aus dem Verhältnis der Weglängen, nach beispielsweise 72 Stunden, 5 : 12 : 26 : 28 geht also hervor, dass I und III hochdispers sind und in ihrer leichten Diffusion einem gewöhnlichen sauren Monoazofarbstoff vom Typus des Orange II entsprechen[1]), während das Indigosolgrün (IV) der Grössenordnung nach mit dem Kongorot vergleichbar ist[1]).

2. Chromatographie.

Die chromatographische Adsorption und Elution wurde mit den verdünnten wässrigen Lösungen in der früher beschriebenen Weise[2]) mit aktiviertem Aluminiumoxyd oder Calciumcarbonat vorgenommen; beide Adsorbentien zeigten das gleiche Resultat. Die Methode, wie die Ergebnisse dem Auge sichtbar gemacht wurde, ist im experimentellen Teil beschrieben.

Die Resultate stimmen im wesentlichen mit dem Ergebnis der Diffusionsversuche überein. Zuerst erscheint bei der Elution das hochdisperse Indigosolrosa (III), dem dann das Indigosol O (I) und fast gleichzeitig O4B (II) folgen. Das Indigosolgrün (IV) hingegen wird stark adsorbiert und bleibt in den obersten Teilen der Säule. Es wird von Aluminiumoxyd etwas stärker adsorbiert als vom Calciumcarbonat.

Auffallend ist nur die geringe Adsorption von Indigosol O4B, das bei den Diffusionsversuchen eine nur halb so grosse Diffusionsgeschwindigkeit zeigt wie die hochdispersen Beispiele I und III. Auch bei den später zu besprechenden Versuchen mit Baumwolle wird es verhältnismässig gut adsorbiert. Diese Unterschiede sind zwar bemerkenswert, aber nicht besonders auffallend, da die Chromatographie trotz mancher Parallelen mit den genannten Erscheinungen einen individuellen Charakter zeigt und auf gewisse konstitutionelle Unterschiede sehr fein, auf andere fast gar nicht reagiert[3]).

C. Die Adsorption der Indigosole (I—IV) *an Baumwolle und ihre Substantivität*[4]).

1. Aufziehvermögen (Adsorption an Baumwolle).

Unter Aufziehvermögen verstehen wir die Anreicherung eines Farbstoffs aus seiner wässrigen Lösung an Baumwolle in Prozent des gesamten anfänglich in Lösung vorhandenen Farbstoffs. Bei den vorliegenden Versuchen ist also die Adsorption der Indigosole selbst

[1]) Vgl. die Standardreihe von *P. Ruggli* und *O. Braun*, Helv. **16**, 877 (1933).
[2]) *P. Ruggli* und *P. Jensen*, Helv. **18**, 624 (1935); **19**, 64 (1936).
[3]) *P. Ruggli* und *P. Jensen*, Helv. **19**, 65 (1936).
[4]) Vgl. auch *M. Bader*, Am. Dyestuff Rep. **27**, 455 (1938).

angegeben, ohne Oxydation zum Farbstoff. Um bestimmte reproduzierbare Zahlen zu erhalten, muss man sich natürlich an die Standardvorschrift des experimentellen Teils halten. Zum Vergleich mit den folgenden Tabellen sei angegeben, dass ein typischer substantiver Baumwollfarbstoff wie Kongorot ohne Salz zu 30,6%, mit Salz zu 64% aufzieht[1]). Das theoretische Maximum des Aufziehvermögens wäre nach dieser Definition 100, was bei einem Adsorptionsgleichgewicht natürlich nie erreicht werden kann. Das Aufziehvermögen der 4 Indigosole ohne Salzzusatz ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Adsorption an Baumwolle ohne Salz.

Indigosol	0°	20°	40°	60°	100°
Indigosol O (I)	5	2,5	2	2	0
Indigosol O4B (II).	9,5	12	10,5	8,5	3,5
Indigosolrosa IR extra (III) .	1,5	2	1,5	1	0
Indigosolgrün IB (IV)	4,5	8,5	11	20	15,5

Ergebnis: Aus Tabelle 2 geht hervor, dass das Aufziehvermögen der geprüften Indigosole ohne Salz gering ist[2]). Für Indigosolrosa (III) ist es fast = 0, sehr gering auch für Indigosol O (I) mit dem maximalen Wert von 5. Im Gegensatz hierzu wird Indigosol O4B (II) mit einem Maximum von 12 immerhin nennenswert adsorbiert. Noch besser ist die Adsorption beim Indigosolgrün (IV) mit maximal 20, doch ist gerade dieser Wert unkorrekt, da aus den oben genannten Gründen ein technisches Produkt verwendet werden musste, so dass in diesem Ansatz etwa 0,08 g Salz vorhanden waren, eine kleine, aber nicht zu vernachlässigende Menge.

Tabelle 3.

Adsorption an Baumwolle mit Salz (1 g Na_2SO_4)[3])

Indigosol	0°	20°	40°	60°	100°
Indigosol O (I)	19,5	11	11	9	1
Indigosol O4B (II).	38,5	46,5	38	29	9,5
Indigosolrosa IR extra (III) .	5,5	6	5,5	5	0
Indigosolgrün IB (IV)	9	15	22	36,5	31,5

[1]) Oft sind die Zahlen auch kleiner, z. B. für umkrystallisiertes Oxaminviolett 11 bzw. 50, für Diaminschwarz RO 21 bzw. 54.

[2]) Auch einige Benzidinfarbstoffe werden ohne Salz nur schlecht adsorbiert.

[3]) 1 g Na_2SO_4 entspricht 20% bezogen auf Baumwolle (5 g) oder 1% bezogen auf das Volum der Lösung (100 cm^3).

Ergebnis: Durch Salzzusatz (1 g Na_2SO_4)[1]) wird das Aufziehvermögen natürlich sehr begünstigt und in vielen Fällen[2]) durchschnittlich etwa auf das 4-fache erhöht.

Die Temperatur zeigt einen von Fall verschiedenen und recht bemerkenswerten Einfluss[3]). Sie ist für die Versuche mit Natriumsulfat noch genauer aus Fig. 1 zu ersehen, in der noch mehr Zahlenwerte, namentlich in der Nähe der Maxima, graphisch wiedergegeben sind.

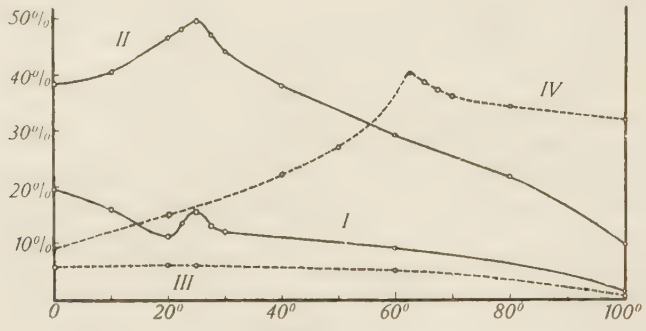


Fig. 1.

Abhängigkeit der Adsorption an Baumwolle von der Temperatur (mit 1 g Na_2SO_4).
Abszisse: Temperatur von 0—100°.
Ordinate: Adsorption in Prozent des vorhandenen Indigosols.
Die Zahlen I—IV entsprechen den Formeln auf S. 691.

Indigosol O (I) wird ohne Salz bei 0° zu 5% adsorbiert; mit steigender Temperatur sinkt die Adsorption auf 0. In Gegenwart von Salz beträgt bei 0° die Adsorption 19,5, um mit steigender Temperatur bis auf 1 zu sinken[4]); sie ist also bei 100°, ebenso wie im salzfreien Versuch praktisch nicht mehr vorhanden.

Das Indigosol O folgt also dem bei Gasadsorptionen beobachteten „normalen" Fall der Begünstigung niederer Temperaturen. Es ist ein typischer „Kaltfärber", was mit seinem hochdispersen Charakter zusammenhängt (siehe Diffusion und Chromatographie).

Indigosol O4B (II) zeigt beim salzfreien Versuch bei 0° mit 9,5 eine bessere Adsorption als die andern. Es erreicht ein Maximum bei 25° mit 13,5[5]), um bei weiter steigender Temperatur bis auf

[1]) 1 g Na_2SO_4 entspricht 20% bezogen auf Baumwolle (5 g) oder 1% bezogen auf das Volum der Lösung (100 cm³).

[2]) Ausser beim Grün (IV), wo der Vergleich aus den genannten Gründen nicht ganz korrekt war.

[3]) Das Optimum der Temperatur geht im grossen und ganzen bereits aus den Färbevorschriften der Kataloge hervor und stimmt mit unserem Befund ziemlich überein.

[4]) Das zweite kleine Maximum bei 25° erwies sich durch Wiederholung der Versuche als reell, kann aber bis jetzt nicht erklärt werden.

[5]) Dieser Wert ist einer nicht publizierten Kurve entnommen.

3,5 (bei 100°) zu fallen, auch bei den Versuchen mit Salzzusatz ist es bei 0° mit 38,5 wesentlich besser adsorbierbar als alle andern. Bei 25° erreicht es sein Maximum, mit 49,5[1]); dies ist überhaupt die höchste bei unsern 4 Beispielen beobachtete Adsorption. Bei weiterem Steigen der Temperatur fällt die Adsorption wieder kontinuierlich ab bis auf 9,5 bei 100°. Es übertrifft also bei 100° Beispiel I und III, ohne IV zu erreichen.

Indigosolrosa IR extra (III) wird ohne Salz fast gar nicht adsorbiert, in den Versuchen mit Salz erreicht es bescheidene Adsorptionswerte (5—6); bei 100° hört auch diese geringe Adsorption auf. Dieses negative Verhalten steht mit seiner hohen Dispersität im Einklang, wie sie aus dem Verhalten bei der Diffusion und Chromatographie hervorgeht. Immerhin sei darauf hingewiesen, dass Leuko-Thioindigo bessere „Baumwollaffinität" hat als Leuko-Indigo.

Beim Indigosolgrün IB (IV) zeigt die Adsorption in beiden Versuchsreihen ein ausgesprochenes Maximum bei 62°. Bei 0° ist sie mit den Werten 4,5 ohne Salz[2]) bzw. 9 mit Salz dem Indigosol O4B (II) und sogar dem Indigosol O (I) unterlegen. Im Versuch ohne Salz erreicht die Adsorption bei 62° ihren Maximalwert 23[2]), um bei 100° wieder auf 15,5 abzufallen. Im Versuch mit Salz liegen die Verhältnisse ähnlich, aber bei entsprechend grösseren Zahlenwerten, d. h. der Wert 9 steigt mit zunehmender Temperatur bis auf 40 bei 62° und fällt wieder auf 31,5 bei 100°. Das Verhalten zeigt die typisch gröbere Dispersität der kalten Indigosolgrünlösung, die erst bei 62° das Optimum des Dispersitätsgrades erreicht, das dann bei 100° wieder nach der Seite der kleineren Teilchen überschritten wird. Das Indigosolgrün ist also zwar kein typischer „Heissfärber", aber ein Warmfärber.

2. Abziehbarkeit und Substantivität.

In der erörterten Gleichung

Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit = Substantivität

ist die erste Grösse (Aufziehvermögen) durch die in Abschnitt 1 bestimmte Adsorption ermittelt worden. Zur Bestimmung der Substantivität musste noch die Abziehbarkeit durch die früher beschriebene[3]) Heisswasserprobe experimentell ermittelt werden. Die Differenz beider Zahlen ergibt dann die Substantivität.

Um einen Fall aus der Reihe der gewöhnlichen substantiven Farbstoffe anzuführen, sei die obige Gleichung für zwei Beispiele in Zahlenwerten wiedergegeben (Aufziehversuch mit Salz).

Kongorot . . . . . 64 − 8 = 56
Diaminschwarz RO. . . 54 −14 = 40

[1]) Dieser Wert ist nur in der Kurve von Fig. 1, aber nicht in Tabelle 1 zu finden, da letztere nur einige typische Temperaturen herausgreift.

[2]) Nicht ganz korrekt, weil technisches salzhaltiges Produkt.

[3]) *P. Ruggli, Melliand*'s Textilber. **15**, 68 (1934) und frühere Arbeiten.

Dort lagen die Verhältnisse insofern einfach, als gewöhnliche substantive Farbstoffe einheitlich bei 100° gefärbt werden.

Bei den Indigosolen hingegen erstrecken sich die beschriebenen Aufziehversuche über den ganzen Temperaturbereich von 0—100°[1]). Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erhalten wir für jedes Indigosol also nicht drei Zahlen, sondern drei Kurven, eine über das ganze Temperaturgebiet reichende Aufziehkurve, eine zugehörige Abziehkurve und eine als Differenz beider Kurven ermittelte Substantivitätskurve. Aus dem umfangreichen Material an Zahlen und Kurven, das in der Diss. *M. Stäuble*, Basel 1940, wiedergegeben ist[2]), sollen nur zwei typische Fälle hier reproduziert werden, nämlich die Aufzieh-, Abzieh- und Substantivitäts-kurve für Indigosol O4B (II) in Fig. 2, und dieselben drei Kurven für Indigosolgrün IB (IV) in Fig. 3. Sie beziehen sich auf Adsorptionsversuche mit 1 g Natriumsulfat, da die salzfreien Versuche wegen der kleinen Werte wenig interessant sind.

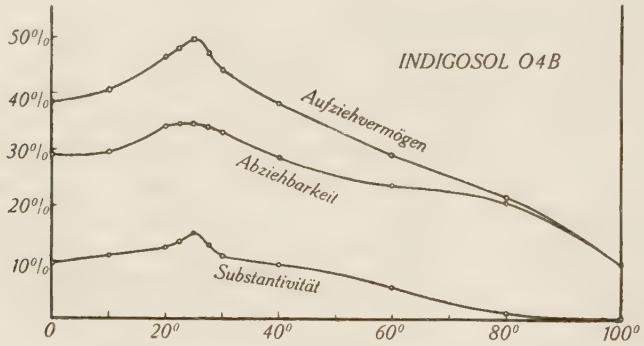


Fig. 2.

Substantivität des Indigosols O4B (II) für alle Temperaturen (mit 1 g Na_2SO_4). Abszisse: Temperatur von 0—100°.
Ordinate: Adsorption, Abziehbarkeit und Substantivität in Prozent des anfangs vorhandenen Indigosols.

Zu der (nicht wiedergegebenen) Kurvenreihe für Indigosol O sei nur bemerkt, dass sich das kleine zweite Maximum bei 25°, das Fig. 1 (Kurve I) zeigt, auch in der Substantivität entsprechend wiederfindet.

Zusammenfassend kann man sagen: bei den schlecht adsorbierbaren Indigosoltypen (Indigosol O und Indigosolrosa IR extra) ist die Substantivität, welche nach unserer Definition natürlich geringer als das Aufziehvermögen sein muss, minimal und kommt praktisch gar nicht in Betracht. Auch bei den beiden gut adsorbierbaren Substanzen, Indigosol O4B (II) und Indigosolgrün IB (IV), ist

[1]) Die Abziehproben werden nicht variiert, sondern nach konstanter Vorschrift durchgeführt.

[2]) Es sind 24 Kurven oder Tabellen, für jedes der 4 Beispiele 3 Kurven für den salzfreien Versuch und 3 Kurven für den Versuch mit Salz.

die Abziehbarkeit sehr gross und beträgt über zwei Drittel (O4B, II) oder sogar drei Viertel (grün, IV) des auf der Faser adsorbierten Indigosols, so dass auch diese „besseren" Beispiele erheblich von den bekannten substantiven Farbstoffen abweichen, wo nach unsern Messungen z. B. beim Kongorot nur ein Siebtel bis ein Achtel des adsorbierten Farbstoffs abgezogen wird.

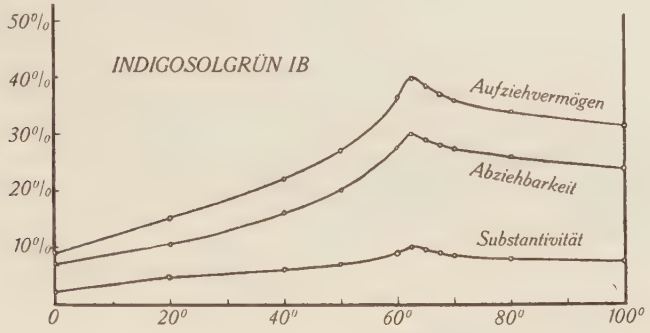


Fig. 3.

Substantivität des Indigolsolgrüns IB (IV) für alle Temperaturen (mit 1 g Na_2SO_4). Abszisse: Temperaturen von 0—100°.

Ordinate: Adsorption, Abziehbarkeit und Substantivität in Prozent des anfangs vorhandenen Indigosols.

Diese Eigenschaft ist natürlich für die technische Verwendung der Indigosole belanglos, weil sie als solche keiner Abziehprobe unterworfen, sondern direkt zum unlöslichen Küpenfarbstoff entwickelt werden. Wissenschaftlich aber zeigt die geringe Haftfestigkeit doch, dass beispielsweise ein Vergleich des Grün IB (IV) mit einem mittelguten Benzidinfarbstoff, wie er gelegentlich in der Literatur angesprochen wurde, nicht ganz zutreffend ist. Die Adsorption der Indigosole ist weitgehend reversibel, die substantiven Benzidinfarbstoffe sind aber gerade durch sehr beschränkte Reversibilität der Adsorption ausgezeichnet. Diesen Unterschieden in der Reversibilität schreiben wir eine grundlegende Bedeutung in der Substantivitätsforschung zu.

3. Adsorptionsgeschwindigkeit (Aufziehgeschwindigkeit) des Indigosols O4B (II).

Adsorptionen aus Lösungen sind gewöhnlich ziemlich rasch verlaufende Vorgänge.

H. Freundlich[1]) sagt darüber: „Je reiner man die Bedingungen wählt, je weniger schwer zugängliche innere Oberfläche vorhanden ist, umso rascher ist die Adsorption. Bei gut gepulverten Adsorbentien stellt sich das Gleichgewicht meist in einigen Sekunden oder Minuten ein".

[1]) Kapillarchemie, 3. Aufl., Leipzig 1923, S. 229.

Bei unseren früheren Geschwindigkeitsmessungen der Adsorption an Baumwolle[1]) wurde festgestellt, dass bei gewöhnlichen substantiven Farbstoffen (Chrysophenin, Diaminreinblau, Benzoazurin G, Diaminschwarz RO) 80 % des überhaupt adsorbierbaren Farbstoffanteils nach 10—30 Minuten adsorbiert sind. Diese Zeit erklärt sich dadurch, dass unser Adsorbens nicht pulverförmig, sondern faserförmig ist, und seine innere Oberfläche erst allmählich zugänglich wird. Da das verhältnismässig schwerer lösliche Chrysophenin diesen Wert schon nach 5 Minuten erreicht, ergibt sich weiter, dass die Löslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit des zu adsorbierenden Stoffes gleichfalls einen starken Einfluss auf die Adsorptionsgeschwindigkeit hat. Schwerlöslichkeit beschleunigt die Adsorption, ohne jedoch bei Farbstoffen einen entscheidenden Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts zu haben.

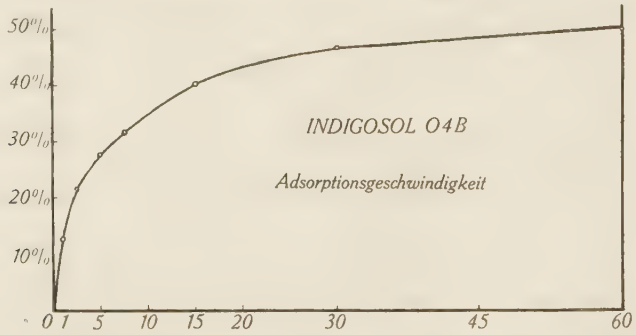


Fig. 4.

Adsorptionsgeschwindigkeit von Indigosol O4B (II) an Baumwolle bei 25° mit 1 g Na_2SO_4).

Abszisse: Zeit in Minuten.

Ordinate: Adsorption in Proz. des anfangs vorhandenen Indigosols.

Unter den Indigosolen eignete sich nur Indigosol O4B (II) und Indigosolgrün (IV) für solche Versuche und zwar ersteres besser, weil es vollkommen rein dargestellt werden konnte. Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Zeit, also die Adsorptionsgeschwindigkeitskurve ist in Fig. 4 wiedergegeben. Sie wurde bei der Optimaltemperatur von 25° aufgenommen und zeigt, dass 80 % der maximal adsorbierten Menge nach 15 Minuten aufgezogen sind. Die Geschwindigkeit der Adsorption entspricht also der eines leichter löslichen substantiven Farbstoffes.

Die Werte lassen sich durch eine logarithmische Gleichung wiedergeben:

$$y = 22 \log t + 12{,}5$$

wobei t die Zeit in Minuten (Abszisse) und y die zugehörige Ordinate (adsorbierte Menge) bedeutet. Die Werte dieser Gleichung stimmen mit diesen Kurvenpunkten bis zur Zeit $t = 7.5$ Min. genau überein und zeigen bei den höheren Werten nur Abweichungen von 1—2%.

[1]) Vgl. Diss. *A. Fischli*, Basel 1924.

4. Abhängigkeit der Adsorption von der Grösse des Salzzusatzes.

Der Einfluss von 1 g Natriumsulfat im Vergleich zum salzfreien Versuch wurde bereits in Abschnitt 1 untersucht. Er äussert sich selbstverständlich in einer Verstärkung der Adsorption. Es war nun erwünscht, die Salzmenge innerhalb gewisser Grenzen (0,1 g bis 3 g Na_2SO_4) zu variieren. Man kann dabei verschiedene Möglichkeiten erwarten. Entweder kann die Begünstigung der Adsorption eine rohe Proportionalität zur Salzmenge zeigen, oder aber es können kleine Salzmengen einen verhältnismässig grossen Effekt ausüben, während grössere Salzmengen diesen nur wenig verstärken.

Die Versuche wurden mit dem an besten geeigneten Indigosol O4B (II) ausgeführt und zwar während 1 Stunde bei der optimalen Temperatur von 25°. Das Ergebnis findet sich in Fig. 5 in der ausgezogenen Kurve wiedergegeben[1]).

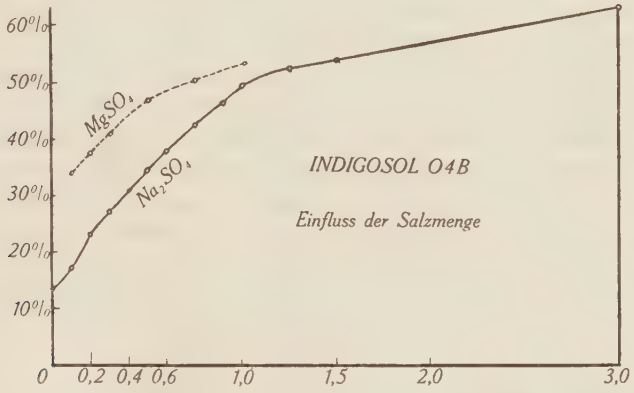


Fig. 5.

Ausgezogene Kurve: Einfluss der Salzmenge (0—3 g Na_2SO_4) auf die Adsorption, 1 Stunde bei 25°.
Abszisse: Salzmenge in g.
Ordinate: Adsorption in Prozent des anfangs vorhandenen Indigosols.
Gestrichelte Kurve: Einfluss von $MgSO_4$, siehe Abschnitt 5.

Das Ergebnis zeigt, dass vom salzfreien Versuch an aufsteigend bis zu 1 g Na_2SO_4 eine annähernd geradlinige Zunahme der Adsorption eintritt, ansteigend von 13,5 % (ohne Salz) bis 49,5 % (mit 1 g Na_2SO_4). Von da an verläuft die Kurve flacher bis zur Adsorption von 63,5 % bei 3 g Na_2SO_4[2]). Wenn die Kurve auch keinen eigentlichen Knick zeigt, was ja auch nicht zu erwarten ist, so sind doch zwei annähernd geradlinige Äste zu unterscheiden, von denen der höhere naturgemäss flacher verläuft.

[1]) Die kleine Ausbuchtung bei 0,1 g Salz war reproduzierbar. Sie hängt vermutlich mit der „Selbstaussalzung" im „salzfreien" Versuch zusammen.

[2]) Mit grösseren Salzmengen, z. B. 4 g, tritt bereits Ausflockung ein.

Unser Ergebnis bestätigt also die Nützlichkeit von verhältnismässig grossen Salzmengen. Auch in der technischen Anwendungsvorschrift wird — auf unsere Verhältnisse übertragen — ein Zusatz von 2,5 g Na_2SO_4 für einen solchen kleinen Ansatz empfohlen, was nahezu unserer maximalen Menge entspricht. Die technischen Angaben bemessen die Salzmenge auf das Volum der Gesamtflotte.

5. Einfluss eines zweiwertigen Kations.

Nach der *Schulze*'schen Regel werden negative Kolloide durch mehrwertige Kationen bei gleicher Konzentration derselben erheblich stärker gefällt. Solche Versuche wurden allerdings meist am Arsentrisulfidsol als typischem Beispiel eines negativen Hydrosols ausgeführt. Wir haben das Indigosol O4B (II) benutzt, das nach seiner mittleren Diffusionsfähigkeit allerdings nicht zu den typischen Kolloiden gehören kann und deshalb keinen starken Effekt erwarten lässt. Setzt man statt 0,1 g Natriumsulfat 0,1695 g (wasserfreies) Magnesiumsulfat zu, so hat man die gleiche Kationenzahl in Lösung. Wie Fig. 5 an der gestrichelten Kurve zeigt, stieg dabei die Adsorption des Indigosols O4B an Baumwolle auf das Doppelte. Dies entspricht einer Wirkung von 0,5 g Na_2SO_4, sodass sich immerhin ein wesentlicher Einfluss des zweiwertigen Kations zeigt, wenn er auch nicht gerade das Zwanzigfache beträgt wie beim Arsentrisulfidsol.

Mit steigender Menge nähern sich in unserem Falle die beiden Kurven, indem der Einfluss der Wertigkeit zurücktritt. So ist — wieder bei gleicher Kationenzahl — der Einfluss von 1,695 g $MgSO_4$ nur wenig grösser als der von 1 g Na_2SO_4 (Fig. 5, gestrichelte Kurve).

Innerhalb des geprüften Bereiches gilt in unserem Falle annähernd die Beziehung[1])

$$n \times 0{,}1695\text{ g } MgSO_4 \text{ entsprechen } (0{,}1\ n + 0{,}4)\text{ g } Na_2SO_4.$$

Es kommt also bei der Verwendung von Magnesiumsulfat statt der äquimolekularen Menge Natriumsulfat jeweils ein konstanter Faktor zur Wirkung des letzteren hinzu.

6. Einfluss von Alkohol auf die Adsorption.

Indigosol O4B (II) wurde bei der optimalen Temperatur von 25° und einstündiger Versuchsdauer in gewohnter Weise mit Baumwolle zusammengebracht, indem man das reine Wasser durch 10-proz. Alkohol, im salzfreien Versuch ausserdem auch noch durch absoluten Alkohol ersetzte.

Indigosol O4B ist in Alkohol und Wasser ungefähr gleich löslich[2]). Demnach beruht der Unterschied hier nicht auf einem Einfluss der Löslichkeit. Vielmehr ist die mässige Verringerung der Ad-

[1]) Die Kurve umfasst die Werte für n von 1—10.

[2]) 1 g löst sich in 5 cm³ kaltem Alkohol oder in 7—8 cm³ kaltem Wasser.

sorption auf den bekannten dispergierenden Einfluss des Alkohols[1]) zurückzuführen.

Tabelle 4.

Adsorption von Indigosol O4B an Baumwolle in Wasser und Alkohol.

Lösungsmittel	ohne Salz	mit 1 g Na_2SO_4
Reines Wasser.	13,5	49,5
10-proz. Alkohol. . . .	11,5	38
Absoluter Alkohol . . .	9,5	nicht ausführbar

Was den Einfluss der Löslichkeit betrifft, sei noch folgender Versuch erwähnt. Wir haben mit Indigosol O (I) Adsorptionen in wässriger Lösung ausgeführt, bei denen an Stelle des leicht löslichen Indigosol-natriumsalzes das in Wasser viel schwerer lösliche Indigosol-anilinsalz in äquivalenter Menge verwendet wurde. Es wurden ungefähr dieselben Zahlen, wie mit Indigosol-natriumsalz erhalten. Soweit dieser Versuch in Gegenwart von Natriumsulfat ausgeführt wurde, kann man einwenden, dass die Substanzen stark ionisiert sind und es also gleichgültig sei, ob die Natriumionen als Indigosol-natrium oder Natriumsulfat zugesetzt werden. Bemerkenswerter ist daher der Versuch mit Indigosol-anilinsalz ohne Natriumsulfatzusatz, der trotz der schweren Löslichkeit des Anilinsalzes nur eine geringfügige Steigerung der Adsorption (5,5 statt 4,5) ergab.

7. Einfluss von Säure und Alkali auf die Adsorption und Substantivität der Indigosole.

Die Adsorption (das Aufziehvermögen) wurde am genauesten am Indigosol O4B untersucht und in den Kurven der Fig. 6 wiedergegeben.

Ergebnis: Bei der oberen Kurve (mit 1 g Na_2SO_4) zeigt sich ausgehend vom Neutralpunkt mit einer Adsorption von 49,5 eine mässige Steigerung der Adsorption nach der sauren Seite (rechts) bis zum Wert 58,5. Dagegen zeigt sich ein starker Abfall nach der alkalischen Seite (links), indem schon 1% Natronlauge (0,05% des Volums) einen Abfall bis auf 32 ergibt, der bei 10% Natronlauge (0,5% des Volums) auf 25 absinkt.

Die untere Kurve für den salzfreien Versuch zeigt nach der sauren Seite einen sehr starken Anstieg, von 13,5 (am Neutralpunkt) bis auf 43, was begreiflich ist, da die Säurewirkung hier nicht durch Natriumsulfat gemildert ist. Nach der alkalischen Seite bewirkt 1% Natronlauge (0,05% bezogen auf Volum) einen Abfall, der aber durch Steigerung der Alkalikonzentration wieder bis 18 ansteigt, indem die

[1]) Vgl. z. B. *P. Ruggli* und *A. Fischli*, Helv. **7**, 1013 (1924).

Natronlauge offenbar das Salz bis zu einem gewissen Grade ersetzen kann, d. h. in dieser höheren Konzentration eine schwach aussalzende Wirkung hat.

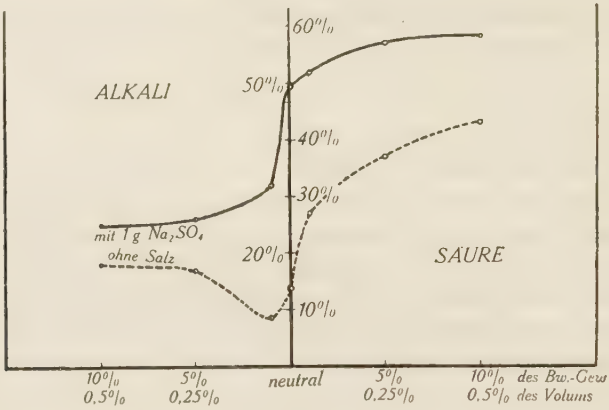


Fig. 6.

Adsorption von Indigosol O4B (II) im sauren und alkalischen Bereich bei 25°.
Obere Kurve: mit 1 g Na_2SO_4.
Untere Kurve: ohne Salz.

Die senkrechte Mittellinie entspricht dem Neutralpunkt und ist zugleich der Massstab für die Adsorption in Prozent des anfangs vorhandenen Indigosols. Auf der Abszisse ist nach rechts die Säurekonzentration angegeben, einmal in Prozent bezogen auf das Baumwollgewicht (5 g), darunter in Proz. bezogen auf das Volum der Flüssigkeit (100 cm^3). Die maximale Säuremenge betrug 0,5 g H_2SO_4 d. h. 10% des Baumwollgewichts oder 0,5% bezogen auf das Volum der Lösung. Analog sind nach links die Konzentrationen der Natronlauge aufgetragen.

Bei den andern drei untersuchten Indigosolen lagen die Verhältnisse prinzipiell ähnlich (vgl. Diss. *M. Stäuble*).

Da ein geringer Schwefelsäurezusatz hier allgemein die Adsorption steigert, wurde die Haftfestigkeit des Indigosols an Baumwolle für solche bei 25° ausgeführte „saure Adsorptionen" nach der Heisswassermethode geprüft, um durch Substraktion dieser Werte von den Aufziehwerten einen Einfluss auf die Substantivität festzustellen. Von den Einzelwerten (siehe Diss.) sollen hier nur zwei Beispiele genannt sein. Für Indigosol O4B (II):

sauer[1]): Aufziehvermögen 57, Substantivität 24,5
neutral: Aufziehvermögen 49,5, Substantivität 15.

Im sauren Gebiet ist also die Substantivität nicht nur zahlenmässig höher, sondern sie ist auch relativ zum Aufziehwert prozentual erhöht. Am stärksten zeigt sich dies beim Indigosolgrün (IV, Aufziehversuch bei 40° ausgeführt), mit den Zahlen

Indigosolgrün sauer[1]): Aufziehvermögen 34, Substantivität 24,5
neutral: Aufziehvermögen 22, Substantivität 6.

[1]) 5% H_2SO_4 bezogen auf Baumwolle, entsprechen 0,25% bezogen auf Volum.

Hier ist die Substantivität bei neutraler Reaktion nur etwa ein Viertel des Aufziehwertes, bei saurer Reaktion hingegen zwei Drittel des Aufziehwertes.

Diese Ergebnisse stimmen überein mit den früheren Befunden von *K. Brass*[1]), dass Alkalisalze von Leuko-Küpenfarbstoffen oft nur geringe Affinität zur Baumwolle haben, während die durch Ansäuern erhaltenen freien „Küpensäuren" sich durch grosse Affinität auszeichnen.

Der Firma *Durand & Huguenin A.-G.* in Basel danken wir bestens für die Überlassung gereinigter Indigosol-Präparate. Dem Kuratorium der *Ciba*-Stiftung und der *J. Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichen Dank aus.

Experimenteller Teil.

I. Gehaltsbestimmung der Indigosole.

Die zur oxydativen Spaltung benutzte Standardlösung besteht aus 100 g kryst. Eisen(III)-ammonium-alaun, 500 cm³ 10-proz. Schwefelsäure und 1500 cm³ destilliertem Wasser. Sie ist in bezug auf den Alaun etwa 5-proz., in bezug auf die Schwefelsäure 2,5-proz. Man wägt etwa 0,2 g Indigosol genau ab und löst es im Porzellanbecher[2]) in 100 cm³ destilliertem Wasser. Dann gibt man 10 cm³ der erwähnten Eisen(III)-salz-Standardlösung hinzu, wobei der Farbstoff meist sofort ausfällt; andernfalls (Formel II und III) erwärmt man kurz auf 60—70°. Nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist der Niederschlag leicht filtrierbar.

Zur Filtration bewährten sich Glasfritten-Filtertiegel 1G4 von *Schott & Gen.*, in die man nach schwachem Einfetten des äussern Becherrandes die klare Lösung dekantiert; darauf spritzt man den Niederschlag nach und entfernt fester haftende Farbstoffteilchen schliesslich mit einer Gummifahne. Die Operationen müssen sich so rasch folgen, dass sich der Niederschlag niemals an der Glasfritte festsaugt, da er sonst etwas Eisen(III)-salz zurückhalten kann[3]). Auch die am Rande des Filtertiegels haftenden Teilchen werden durch einen feinen Wasserstrahl nach unten gebracht, wobei man den Inhalt möglichst aufwirbelt und den Filtertiegel bis fast zum obern Rande füllt. Die gesamte Menge des Waschwassers beträgt etwa 100 cm³. Der Filtertiegel wird mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt in einen Porzellantiegel gestellt und 1 Stunde bei 110° getrocknet.

Nach 10—15 Bestimmungen wird der Tiegel wieder hergerichtet, indem man nach Entfernung des Farbstoffs dessen Reste mit konz.

[1]) *K. Brass, Melliand*'s Textilber. **6**, 673 (1925); Z. angew. Ch. **38**, 853 (1925); *K. Brass* und *K. Lauer*, Koll. Z. **58**, 76 (1932); *K. Brass* und *K. Eisner*, Koll. Beih. **37**, 56 (1932). Vgl. auch *R. Pummerer* und *K. Brass*, B. **44**, 1651 (1911).

[2]) Die Farbstoffteilchen sind auf Porzellan besser sichtbar als auf Glas.

[3]) Nach Anreiben mit Wasser durch Kaliumrhodanid nachgewiesen.

Schwefelsäure auf dem Wasserbad herauslöst, gut spült und schliesslich 100 cm³ destilliertes Wasser hindurchfiltriert. Nach einstündigem Trocknen bei 100° ist der Tiegel wieder gebrauchsfertig.

Verstärkung und Abschwächung der Eisen(III)-salz-Wirkung. Unter extremen Bedingungen kann auch Eisen(III)-salz eine Überoxydation bewirken, wenn man mit einem grossen Überschuss (z. B. 50 cm³ Standardlösung auf 50 cm³ Wasser) eine halbe Stunde im kochenden Wasserbad erwärmt. Dann gehen namentlich beim leicht überoxydierbaren Indigosol O einige Prozente Farbstoff verloren. Solche Fehler können aber normalerweise nicht vorkommen; auch sind sie an der abnormen Farbe des Filtrates sofort erkennbar, während ein normales Filtrat sozusagen farblos ist.

Eine Abschwächung der Eisen(III)-salz-Wirkung durch Anwendung immer kleineren Mengen zeigte, dass innerhalb gewisser Grenzen auch eine stöchiometrisch ungenügende Menge Eisen(III)-salz richtige Werte ergibt, indem der Luftsauerstoff mitwirkt, entweder durch direkte Oxydation von Leukoindigo oder eher durch intermediäre Oxydation des Eisen(II)-salzes.

II. Reinigung der Indigosole.

Die technisch etwas vorgereinigten Präparate enthielten 16 bis 43 % anorganische Salze, nämlich Natriumsulfat und -chlorid, Natriumcarbonat oder -bicarbonat, das Grün (IV) enthielt Kaliumchlorid.

Reinigung von Indigosol O (I).

Das technisch vorgereinigte Produkt enthielt, wie unsere Analyse bestätigte, 40 % „Farbstoff". Darunter ist die Menge des durch oxydative Spaltung daraus erhältlichen Indigos zu verstehen, was einem Reingehalt von 71,5 % wasserfreiem Indigosol $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2Na_2$ entspricht.

Das Produkt ist in Wasser, kaltem Aceton, Alkohol und Pyridin löslich, in Äther unlöslich. Verdunstet man einen acetonischen oder alkoholischen Auszug auf dem Uhrglas, so bleibt ein Sirup zurück, der nach 1 bis 2 Tagen in Drusen von Krystallspiessen übergeht. Das beim Eindunsten angezogene Wasser hat hierbei zunächst eine konz. Lösung ergeben, die allmählich das krystallwasserhaltige Produkt ausscheidet.

Schliesslich benutzten wir folgende definitive Reinigungsmethode, die zu einem Trihydrat führt: 10 g des 40-proz. Produktes werden in 50 cm³ 96-proz. Alkohol bei 50—60° 20 Minuten lang gerührt und durch ein Faltenfilter vom ungelösten anorganischen Salz (etwa 2,5 g) abgetrennt. Zum Filtrat fügt man 80 cm³ gewöhnlichen Äther, worauf man wieder eine kleine Menge anorganisches Salz (etwa 0,05 g) abfiltrieren kann. Zweckmässig setzt man bei dieser Gelegenheit eine Messerspitze Tierkohle[1]) hinzu, rührt 5 Minuten und filtriert die Kohle mit dem Salzniederschlag ab. Man fügt

[1]) Die Qualität der Tierkohle ist wesentlich; am besten bewährt sich die „aktive Tierkohle" der Fa. *E. Merck*.

darauf innerhalb 10 Minuten weitere 150 cm³ Äther in Portionen von 25 cm³ hinzu. Dabei muss man durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation begünstigen, andernfalls fällt bei raschem Ätherzusatz das Produkt ölig aus, kann aber durch Reiben gleichfalls krystallisiert erhalten werden.

Nach Absitzen dekantiert und filtriert man unter schwachem Saugen durch einen Glasfiltertiegel, presst das gelbliche Krystallpulver rasch im Tiegel und dann zwischen Filtrierpapier ab und erwärmt es in einer Schale im Trockenschrank 20 Minuten auf 40°. Hierbei zeigt sich nach Entfernen des Äthers ein starker Alkoholgeruch, der vom Krystallalkohol herrührt[1]). Anschliessend nimmt das Präparat bei dieser Behandlung Wasser aus der Luft auf, verwandelt sich in eine bräunlichgelbe dicke Paste und wird schliesslich wieder pulverig und hell. Das Produkt enthält drei Molekeln Krystallwasser.

4,617 mg Subst. gaben 6,220 mg CO_2 und 1,285 mg H_2O
5,964 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N_2 (21°, 743 mm)
0,1798; 0,1795 g Subst. gaben 0,0903; 0,0901 g Indigo
0,1988 g Subst. verloren 0,0204 g H_2O

$C_{16}H_{10}O_8N_2S_2Na_2$, 3 H_2O Ber. C 36,72 H 3,09 N 5,37 Indigo 50,19 H_2O 10,35%
Gef. „ 36,74 „ 3,11 „ 5,39 „ 50,22; 50,20 „ 10,26%

Aus dem Indigogehalt ergibt sich ein Gehalt an Indigosol von 89,71 bzw. 89,66,

im Mittel	89,68%
Wasser	10,26%
	99,94%

Das Trihydrat ist ziemlich beständig, nimmt aber bei langem Lagern an der Luft langsam noch eine weitere Molekel Wasser auf. Eine Probe, die im Wägegläschen ein halbes Jahr unbedeckt aufbewahrt wurde, hatte ihren Indigosolgehalt von 89,7% auf 87% verringert, war also z. T. in das unten beschriebene Tetrahydrat übergegangen.

Wasserfreies Indigosol O. Die Bestimmung des Krystallwassers in dem erwähnten Trihydrat erfolgte durch 3-stündiges Erhitzen in einer Trockenpistole im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100°, wobei durch eine Kapillare trockener Stickstoff eingeleitet wurde. Die Trockenpistole muss durch schwarzes Papier oder Aufstellung in der Dunkelkammer vor Licht geschützt werden, da sich das Präparat sonst durch oberflächliche Oxydation grünlich bis blau färbt. Nach Erkalten im Wägezimmer unter Vakuum wurde rasch gewogen, da die wasserfreie Substanz sehr hygroskopisch ist. Die Gewichtszunahme auf der Wage betrug bei einer Einwage von 200 mg in einer Minute 1 bis 1,5 mg; daher wurde die Wägung nach erneutem Trocknen wiederholt, Dauer der Wägung 1 Minute. Die Wasserbestimmung wurde dreimal mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt.

Das Produkt erwies sich durch erneute Indigobestimmung als praktisch 100-proz.

0,1784 g Subst. gaben 0,0988 g Indigo entsprechend 55,94% Indigo oder 99,93% trockenem Indigosol.

[1]) Reines Indigosol scheidet beim Lösen in heissem absolutem Alkohol, Erkalten und Zusatz von wenig absolutem Äther 5 mm lange schwachgelbe Nadeln aus, die Krystallalkohol enthalten, aber beim Absaugen leicht zerfliessen. Beim Indigosolrosa IR liess sich eine Verbindung mit 3 Molekeln Alkohol leicht isolieren, da sie beständiger ist und nur sehr langsam verwittert.

Tetrahydrat des Indigosols O[1]). Löst man 2 g des oben beschriebenen Trihydrates in 6—7 cm³ kaltem Wasser und lässt auf einem Uhrglas im Dunkeln eindunsten, so erhält man am Rand spiessige, unter der Flüssigkeit plattenförmige Krystalle, in denen ein Tetrahydrat vorliegt[2]).

5,127 mg Subst. gaben 6,690 mg CO_2 und 1,555 H_2O
7,730 mg Subst. gaben 0,353 cm³ N_2 (22°, 743 mm)
0,1666; 0,1941 g Subst. gaben 0,0807; 0,0941 g Indigo
0,2035 g Subst. verloren 0,0270 g H_2O

$C_{16}H_{10}O_8N_2S_2Na_2 . 4\,H_2O$ Ber. C 35,54 H 3,36 Indigo 48,51 H_2O 13,34%
Gef. „ 35,59 „ 3,39 „ 48,44; 48,48 „ 13,27%

Reinigung von Indigosol O4B (Indigosol des Tetrabromindigos, Formel II).

Hexahydrat. 10 g eines technisch vorgereinigten Produktes, das 59,3% Farbstoff enthielt (entsprechend 80,4% reinem Indigosol O4B), wurden in 35 cm³ 96-proz. Alkohol während 15 Minuten unter Rühren und Erwärmen auf 40—50° gelöst und filtriert. Das klare Filtrat war grün[3]) (vielleicht infolge Ausscheidung einer Spur kolloiden Farbstoffs) und wurde mit 150 cm³ Äther und etwas Tierkohle („aktive Tierkohle" von *E. Merck*) versetzt. Nach 5 Minuten Rühren wurde filtriert und das nunmehr hell blaugrünliche Filtrat wieder mit 150 cm³ Äther versetzt, wobei eine milchige Trübung entstand. Beim Reiben mit dem Glasstab schied sich das krystalline Produkt fast farblos ab, wobei die zuletzt krystallisierenden Anteile bis 3 mm lange Nädelchen bildeten.

Die Filtration und Isolierung erfolgt wie beim Indigosol O unter raschem Arbeiten, da das Produkt zum Zerfliessen neigt. Das krystallalkoholhaltige Produkt wird wieder 20 Minuten in offener Schale im Trockenschrank auf 40° erwärmt, wobei es unter Abgabe von Alkohol pastenförmig und schliesslich unter Wasseraufnahme wieder pulvrig wird. Dabei verringert sich das Volum der Substanz erheblich. Ausbeute 6 g Substanz vom Indigosolgehalt 88%. Wenn man die Mutterlauge bis auf 10 cm³ abdestilliert und frisch mit Äther fällt, erhält man noch 1 g, also insgesamt 7 g Ausbeute. Das Produkt färbt sich nach einigen Minuten oberflächlich hellgrünlich und nach einigen Stunden grünlichgrau und behält letztere Farbe, doch liegt diese Veränderung unterhalb der analytischen Grenzen.

Die Darstellung dieses 88-proz. Produktes ist reproduzierbar und entspricht der Isolierung eines Hexahydrats. Es ist nicht hygroskopisch.

---

[1]) Ein in der Literatur erwähntes Dekahydrat haben wir nicht beobachtet. Vgl. Chimie et Ind. **1924**, Mai-Sondernummer S. 455ff.

[2]) Eine aufbewahrte grosse Krystallplatte begann sich nach einem Jahr mit Indigokryställchen zu überziehen, die sich von bestimmten Stellen aus wie eine Infektion weiter ausbreiteten.

[3]) Durch Zusatz von Alkali wird die Lösung hellgelb.

6,103 mg Subst. gaben 4,809 mg CO_2 und 1,428 mg H_2O
7,850 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N_2 (20°, 738 mm)
0,2035; 0,2130 g Subst. gaben 0,1318; 0,1380 g Tetrabromindigo[1])
0,2192 g Subst. verloren 0,0260 g H_2O

$C_{16}H_6O_8N_2Br_4S_2Na_2$, 6 H_2O; Ber. C 21,53 H 2,03 N 3,14 Farbstoff 64,77 H_2O 12,12%
Gef. „ 21,49 „ 2,08 „ 3,27 „ 64,75; 64,80 „ 11,86%

Wasserfreies Indigosol O4B. Die Bestimmung des Krystallwassers in dem oben beschriebenen Hexahydrat erfolgte wie früher durch dreistündiges Erwärmen auf 100° über Phosphorpentoxyd in einer Trockenpistole im Vakuum. Das wasserfreie Produkt ist hygroskopisch und muss daher schnell gewogen werden; an der Luft wird es nicht feucht, sondern verwandelt sich ohne nennenswerte äussere Veränderung im Laufe von Monaten in das Hexahydrat.

0,1932 g Subst. gaben 0,1420 g Tetrabromindigo entsprechend 73,5% Farbstoff oder 99,7% trockenem Indigosol.

Reinigung von Indigosolrosa IR extra (Indigosol des 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlor-thioindigos, Formel III).

Hexahydrat. 10 g des zur Verfügung stehenden vorgereinigten technischen Produktes von etwa 55% Farbstoffgehalt (entsprechend etwa 83,7% reinem Indigosol) werden wegen der schwereren Löslichkeit in 300 cm³ 96-proz. Alkohol bei 60° unter Rühren gelöst und die infolge spurenweiser Oxydation rote Lösung nach Zugabe von 5 g Tierkohle 5 Minuten gerührt, wobei die Temperatur auf 40° fällt. Nachdem die Kohle zugleich mit einem geringen Salzrest abfiltriert ist, zeigt das Filtrat reingelbe Farbe. Von nun an muss die weitere Reinigung in einem möglichst dunkeln Raum vorgenommen werden[2]). Ohne dass ein Ätherzusatz nötig wäre, fallen beim Erkalten und 2-stündigem Stehen 6 g schöne, farblose hexagonale Prismen von 5 mm Grösse aus, die durch eine Glasfilternutsche abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen werden.

Dieses Produkt enthält 3 Molekeln Krystallalkohol (vgl. später); es wird in 120 cm³ Wasser von 50° gelöst, mit einer Messerspitze Tierkohle eine Minute gerührt und warm filtriert. Nach 3 Stunden scheiden sich 5—6 g des Indigosol-hexahydrates in farblosen Blättchen aus, die nach Abpressen zwischen Filtrierpapier nach einem Tage lufttrocken analysiert wurden. Alle (nicht stabilisierten) Präparate von Indigosolrosa müssen durch Umhüllung mit schwarzem Papier vor Licht geschützt werden.

4,782 mg Subst. gaben 5,371 mg CO_2 und 1,329 mg H_2O
0,1765; 0,1915 g Subst. gaben 0,0982; 0,1063 g Farbstoff
0,2055 g Subst. verloren 0,0310 g H_2O

$C_{18}H_{10}O_8Cl_2S_4Na_2$, 6 H_2O: Ber. C 30,54 H 3,14 Farbstoff 55,58 H_2O 15,28%
Gef. „ 30,63 „ 3,11 „ 55,64; 55,51 „ 15,09%

[1]) Bei der oxydativen Hydrolyse zum Farbstoff muss nach Zusatz von 10 cm³ Eisen(III)-salz-Standardlösung auf 60° erwärmt werden; nach Erkalten wird filtriert.

[2]) Eine abgeschirmte Glühlampe schadet nicht.

Trockenes Indigosolrosa IR extra. Die Wasserbestimmung wurde wie früher ausgeführt; das trockene Produkt musste auch hier rasch gewogen werden, da es hygroskopisch ist. Immerhin zerfliesst es nicht, sondern geht bei sehr langem Lagern in das obige Hydrat über.

0,1745 g Subst. gaben 0,1143 g Farbstoff, entsprechend 65,60% Farbstoff oder 99,85% trockenem Indigosol.

Reinigungsversuche mit Indigosolgrün IB (Indigosol des Dimethoxy-dibenzanthrons, Formel IV).

Dieses Indigosol bildet ein braunrotes Pulver. Das zur Verfügung stehende Produkt enthielt 40,8% Farbstoff, entsprechend 57,1% reinem Indigosol. Das Produkt, welches nur Kaliumchlorid neben wenig Carbonat enthielt, war in kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aceton, Pyridin und Dioxan mässig löslich.

Die Analyse ergab:

Indigosolgehalt	57,1%
KCl	24,3%
Wasser	10,7%
Na_2CO_3	6,0%
	98,1%

Eine Reinigung gelang nur vorübergehend durch 24-stündige Extraktion mit Aceton. Aus der gelbgrün fluoreszierenden Lösung fielen braunrote Flocken, die beim Absaugen einen zähen Sirup bildeten, der sich rasch grün färbte. Auch beim Lösen in kaltem Wasser fiel sofort der grüne Farbstoff aus. Offenbar ist eine Spur Alkali zur Konservierung nötig. Die Versuche mussten daher mit dem technischen Produkt unter rechnerischer Berücksichtigung des Reingehaltes ausgeführt werden.

III. Salze, Solvate und Komplexe der Indigosole[1]).

Indigosol O.

Pyridinsalz[2]). 1 g Tetrahydrat wird in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 1 g frisch dargestelltem Pyridin-hydrochlorid versetzt. Sofort fällt ein dicker kanariengelber Brei des Di-pyridin-salzes aus, der nach Absaugen mit Wasser ausgewaschen wird. Das Produkt wird in 5 cm³ Pyridin unter Erwärmen auf 30° und gleichzeitigem allmählichem Zusatz von 5—10 cm³ Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle 5 Minuten lang gerührt und abgesaugt. Das Filtrat krystallisiert bei zweitägigem Stehen in einer flachen Schale in grossen, intensiv gelben Oktaedern, die nach Waschen mit Wasser im Exsikkator getrocknet werden. Das Präparat ist haltbar, wird aber nach einigen Monaten oberflächlich grün. Es kann auch aus viel Wasser von 50° umkrystallisiert werden, gibt aber dann kleinere Krystalle.

4,501 mg Subst. gaben 8,801 mg CO_2 und 1,585 mg H_2O
3,825 mg Subst. gaben 0,317 cm³ N_2 (21°, 743 mm)
0,2074; 0,2054 g Subst. gaben 0,0935; 0,0925 g Indigo[3])

$C_{26}H_{22}O_8N_4S_2 = C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$, 2 C_5H_5N:
Ber. C 53,58 H 3,81 N 9,62 Indigo 45,01%
Gef. „ 53,33 „ 3,94 „ 9,41 „ 45,08; 45,03%

---

[1]) Mit Ausnahme der Hydrate, die bereits oben beschrieben wurden.

[2]) Die Pyridinsalze entstehen bei der technischen Darstellung mit Chlorsulfonsäure in Pyridin als Primärprodukte, die nachträglich in die Natriumsalze übergeführt werden.

[3]) Zur Farbstoffbestimmung wurden 0,2 g in 5 cm³ Pyridin und 5 cm³ Wasser wie oben bei 30° gelöst und nach Zusatz von 40 cm³ konz. Salzsäure und 40 cm³ Wasser mit 10 cm³ Eisen(III)-salzlösung versetzt.

Anilinsalz. Eine Lösung von 1 g Tetrahydrat in 5 cm³ kaltem Wasser wird mit einer Lösung von 1 g Anilin-hydrochlorid in 5 cm³ Wasser versetzt, worauf in einer Stunde bis 1 cm lange gelbe Nadeln in guter Ausbeute krystallisieren. Sie werden nach Absaugen mit wenig kaltem Wasser, dann mit Äther gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Sie sind etwa 15 Minuten lang haltbar, so dass sie bequem gewogen werden können. Bei längerem Liegen verwittern sie langsam unter Abgabe von Krystallwasser.

4,421 mg Subst. gaben 8,440 mg CO_2 und 1,810 mg H_2O
4,410 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N_2 (21°, 740 mm)
0,2122 g Subst. gaben 0,0859 g Indigo
0,2534 g Subst. verloren 0,0141 g H_2O

$C_{28}H_{26}O_8N_4S_2$, 2 H_2O Ber. C 51,98 H 4,68 N 8,67 Indigo 40,55 H_2O 5,57%
Gef. „ 52,07 „ 4,58 „ 8,72 „ 40,50 „ 5,56%

Das wasserfreie Anilinsalz ist nicht hygroskopisch; es wurde gleichfalls analysiert.

4,758 mg Subst. gaben 9,616 mg CO_2 und 1,861 mg H_2O
3,820 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N_2 (21°, 740 mm)
0,1577 g Subst. gaben 0,0678 g Indigo

$C_{28}H_{26}O_8N_4S_2$, 2 $C_6H_5NH_2$ Ber. C 55,05 H 4,29 N 9,18 Indigo 42,97%
Gef. „ 55,12 „ 4,38 „ 9,15 „ 42,99%

Benzidinsalz. Zu einer Lösung von 1 g Benzidin-hydrochlorid in 500 cm³ heissem Wasser gibt man nach Erkalten auf 50—60° eine kalte Lösung von 1 g Indigosol-tetrahydrat in 5 cm³ Wasser hinzu. Sofort fällt ein krystallines Pulver aus, das — offenbar durch spurenweise oberflächliche Oxydation — hellblau gefärbt ist[1]). Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet zwischen Filtrierpapier 1—2 Tage an der Luft. Das Präparat ist bei Zimmertemperatur beliebig lang haltbar und nicht besonders lichtempfindlich.

4,035 mg Subst. gaben 8,180 mg CO_2 und 1,407 mg H_2O
5,690 mg Subst. gaben 0,462 cm³ N_2 (22°, 741 mm)

$C_{28}H_{24}O_8N_4S_2$ Ber. C 55,23 H 3,98 N 9,21%
Gef. „ 55,29 „ 3,90 „ 9,16%

Eine Verbindung mit Äthylalkohol wird in krystallisierter Form bei der oben unter „Reinigung" beschriebenen Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther erhalten. Wenn man die abgesaugten Krystalle abpresst oder im Exsikkator das Lösungsmittel vertreibt, werden sie schon wenige Sekunden nach ihrer Isolierung flüssig, so dass eine Wägung und Analyse nicht möglich war. Dass eine Verbindung mit Alkohol vorliegt, geht daraus hervor, dass das mit Äther gewaschene Produkt nach dessen Entfernung beim Erwärmen wesentliche Mengen Alkohol abgibt (einige Tropfen aus 0,5 g Substanz).

Verbindung mit 4 Mol Aceton. Man versetzt 0,5 g gepulvertes Indigosol O-Tetrahydrat im kleinen Becherglas mit 10 bis 15 cm³ absolutem Aceton und schwenkt etwa 5 Minuten lang um bis zur Lösung. Wenn eine milchige Trübung den Beginn der Krystallisation angezeigt, giesst man rasch durch ein Faltenfilter und lässt über Nacht bedeckt stehen, wobei sich am Boden 0,4 g körnige, schwach gelbliche Krystalle bilden. Mit dem Spatel lässt sich der Krystallkuchen herausnehmen; die am Rande und an der Oberfläche gebildeten Krystalle sind wegen teilweiser Hydratisierung zu verwerfen.

Die Krystalle werden zur Entfernung von anhaftendem Aceton auf einem Faltenfilter mit absolutem Äther nachgespült. Wenn sie

[1]) Gibt man die Lösungen bei Zimmertemperatur zusammen, so ist der Niederschlag farblos, aber nicht so deutlich krystallin.

darauf eine Minute auf dem Filter gelegen haben, werden sie zur Analyse abgewogen. In diesem Augenblick sind sie geruchlos und etwa 4 Minuten lang beständig[1]), dann werden sie klebrig und zerfliessen langsam unter Abgabe von Aceton, das man beim Erwärmen einer etwas grösseren Probe (1 g) abdestillieren kann. Das Destillat wurde als p-Nitrophenyl-hydrazon identifiziert; braungelbe Nadeln vom Smp. 148°.

5,103 mg Subst. gaben 8,927 mg CO_2 und 2,166 mg H_2O
6,065 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N_2 (18°, 734 mm)
0,1926; 0,2105 g Subst. gaben 0,0729; 0,0795 g Indigo
0,1850 g Subst. verloren 0,0604 g $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$

$C_{16}H_{10}O_8N_2S_2Na_2$, 4 CH_3COCH_3:

Ber.	C 47,99	H 4,89	N 4,00	Indigo 37,43		Aceton 33,13%
Gef.	„ 47,71	„ 4,74	„ 4,20	„ 37,85; 37,77		„ 32,62%

Indigosol O4B.

Pyridinsalz. Zu einer Lösung von 1 g Hexahydrat in 20 cm³ Wasser gibt man unter Rühren 1 g frisch dargestelltes Pyridin-hydrochlorid. Sofort fällt ein dicker, schwach hellblauer Niederschlag aus, der nach Absaugen mit Wasser gewaschen wird. Er wird in 5 cm³ Pyridin unter Erwärmen auf 30° und allmählichen Zusatz von 10 cm³ Wasser gelöst, mit Tierkohle 5 Minuten gerührt und abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisieren in einer flachen Schale nach einigen Stunden ganz schwach hellblau gefärbte Nadeln, die nach Stehen über Nacht abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Nach halbstündigem Trocknen zwischen Filtrierpapier sind die Nadeln gewichtskonstant und geruchlos. Sie entsprechen einem Di-pyridinsalz mit zwei weiteren Molekeln Krystallpyridin.

5,877 mg Subst. gaben 8,765 mg CO_2 und 1,445 mg H_2O
3,605; 4,550 mg Subst. gaben 0,252; 0,317 cm³ N_2 (19°, 741 mm; 18°, 736 mm)
0,2128 g Subst. gaben 0,1165 g Farbstoff[2])
0,2340 g Subst. verloren 0,0344 g C_5H_5N[3])

$C_{16}H_8O_8N_2Br_4S_2$, 4 C_5H_5N:

Ber.	C 40,91	H 2,67	N 7,96	Farbstoff 54,71		2 Py 14,96%
Gef.	„ 40,67	„ 2,75	„ 7,97; 7,92	„ 54,75		„ 14,70%

Die Substanz ist etwa 1 Stunde haltbar, dann werden die Nadeln trüb und verwittern unter Geruch nach Pyridin, indem sie langsam 2 Mol desselben abgeben und in das normale Di-pyridinsalz übergehen. Dieser Übergang verläuft beim Erhitzen natürlich schneller (Analyse). Das pulvrige Di-pyridinsalz wurde wieder analysiert.

4,016 mg Subst. gaben 5,126 mg CO_2 und 0,765 mg H_2O
4,583 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N_2 (21°, 746 mm)
0,1867 g Subst. gaben 0,1198 g Farbstoff

$C_{16}H_8O_8N_2Br_4S_2$, 2 C_5H_5N Ber. C 34,75 H 2,02 N 6,24 Farbstoff 64,38%
Gef. „ 34,81 „ 2,13 „ 6,22 „ 64,18%

Anilinsalz. Zu einer Lösung von 1 g Hexahydrat in 500 cm³ Wasser fügt man tropfenweise unter Rühren in einer halben Stunde die Lösung von 1 g Anilin-hydrochlorid in 20 cm³ Wasser hinzu. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen beginnt das Anilinsalz zu krystallisieren. Der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag wird zwischen

[1]) Im Exsikkator über Phosphorpentoxyd sind sie länger haltbar.
[2]) Die Farbstoffbestimmung erfolgte wieder in stark saurer Lösung wie beim Pyridinsalz des Indigosols O.
[3]) Abgabe der 2 Molekeln Krystallpyridin.

Filtrierpapier gepresst und dann im Vakuum 1 Stunde getrocknet. Farbloses Krystallpulver mit einem Stich ins Bläuliche. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, in heissem Alkohol ist es besser löslich, färbt sich aber blau.

5,872 mg Subst. gaben 7,833 mg CO_2 und 1,291 mg H_2O
4,675 mg Subst. gaben 0,259 cm³ N_2 (18°, 727 mm)
$C_{16}H_8O_8N_2Br_4S_2$, 2 $C_6H_5NH_2$ Ber. C 36,27 H 2,40 N 6,05%
Gef. „ 36,38 „ 2,46 „ 6,22%

Benzidinsalz. Durch tropfenweises Zugeben einer Lösung von 1 g Hexahydrat in 20 cm³ Wasser zu einer Lösung von 1 g Benzidin-hydrochlorid in 1 Liter Wasser von 50° erhält man ein nahezu farbloses, etwas blaustichiges Krystallpulver, das nach Absaugen mit Wasser und Äther gewaschen wird. Es ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser und färbt sich beim Kochen blau.

5,329 mg Subst. gaben 7,120 mg CO_2 und 0,982 mg H_2O
6,133 mg Subst. gaben 0,329 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
$C_{16}H_8O_8N_2Br_4S_2$, $C_{12}H_{12}N_2$ Ber. C 36,37 H 2,18 N 6,07%
Gef. „ 36,44 „ 2,06 „ 6,02%

Indigosolrosa IR extra (III).

Verbindung mit 4 Mol Methylalkohol. 2 g Hexahydrat werden in 15 cm³ Methanol unter Erwärmen gelöst und über Nacht erkalten gelassen. Es krystallisieren farblose Drusen von vierkantigen Säulen, die bis 1 cm lang werden und einem Di-natriumsalz mit 4 Mol Krystallmethylalkohol entsprechen. Da die Verbindung labil ist, werden die Krystalle möglichst unverletzt abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach 3 Minuten Trocknen zwischen Filtrierpapier (ohne Zerdrücken) sind sie analysenrein. Da die Verwitterung an den Krystallenden einsetzt, kann man vor der Wägung die Spitzen mit dem Spatel abbrechen.

5,842 mg Subst. gaben 7,748 mg CO_2 und 1,838 mg H_2O
0,2140; 0,2016 g Subst. gaben 0,1157; 0,1087 g Farbstoff
0,1903 g Subst. verloren 0,0334 g CH_3OH
$C_{18}H_{10}O_8Cl_2S_4Na_2$, 4 CH_3OH:
Ber. C 36,30 H 3,60 Farbstoff 54,05 CH_3OH 17,61%
Gef. „ 36,17 „ 3,52 „ 54,07; 53,93 „ 17,55%

Mit 3 Mol Äthylalkohol. 5 g Hexahydrat werden in 150 cm³ 96-proz. Alkohol unter Rühren und Erwärmen auf 60—70° gelöst und mit 2 g Tierkohle versetzt. Nach 5 Minuten wird heiss filtriert; beim Erkalten bilden sich farblose, bis 5 mm grosse sechseckige flache Tafeln, die am andern Tag abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Die Haltbarkeit ist etwas grösser als bei der Methylalkoholverbindung, doch werden die Tafeln auch nach etwa 10 Minuten trüb.

5,103 mg Subst. gaben 7,267 mg CO_2 und 1,756 mg H_2O
0,2011; 0,1890 g Subst. gaben 0,1077; 0,1011 g Farbstoff
0,2210 g Subst. verloren 0,0409 g C_2H_5OH
$C_{18}H_{10}O_8Cl_2S_4Na_2$, 3 C_2H_5OH
Ber. C 39,06 H 3,83 Farbstoff 53,32 C_2H_5OH 18,73%
Gef. „ 38,84 „ 3,85 „ 53,65; 53,49 „ 18,51%

Mit 2 Mol Aceton. 1 g Hexahydrat wird in 40 cm³ kaltem Aceton gelöst, mit etwas Tierkohle 10 Minuten gerührt und abfiltriert. Das nahezu farblose Filtrat wird aufgekocht, worauf schon in der Wärme beim Reiben mit dem Glasstab ein farbloser Nadelfilz ausfällt, der nach Erkalten abfiltriert und mit Äther gewaschen wird.

4,203 mg Subst. gaben 6,184 mg CO_2 und 1,135 mg H_2O
0,2078; 0,2031 g Subst. gaben 0,1139; 0,1119 g Farbstoff[1])

$C_{18}H_{10}O_8Cl_2S_4Na_2$, 2 CH_3COCH_3 Ber. C 40,26 H 3,10 Farbstoff 54,96%
Gef. „ 40,13 „ 3,02 „ 54,81; 55,10%

Das fertige Produkt ist auch in kochendem Aceton nur spurenweise löslich, wobei langsam Rotfärbung eintritt. Das mit Tierkohle entfärbte Filtrat scheidet auf Zusatz des gleichen Volums Wasser eine milchige Trübung aus, die wieder als Nadelfilz krystallisiert und aus der unveränderten Acetonverbindung besteht. Von andern Solventien löst sich der Acetonkomplex nur in Pyridin und Dioxan, und zwar schon in der Kälte recht gut, worauf die Substanz mit Wasser fällbar ist. Doch tritt in der gelben Pyridinlösung schon nach einer halben Minute eine Farbvertiefung nach Orange und weiterhin nach Rot ein (in Dioxan etwas langsamer), worauf sich der Farbstoff abscheidet.

Sehr auffallend ist die enorme Beständigkeit des Acetonkomplexes. Die Substanz bleibt bei 3-stündigem Evakuieren bei 100° gewichtskonstant. Oberhalb 130° beginnt eine Rotfärbung, aber erst bei etwa 170—180° wird das Aceton unter völliger Zersetzung der Substanz angegeben.

Versuche zum Umsatz mit andern Ketonen und Aldehyden (Methyl-äthyl-keton, Acetophenon, Cyclohexanon, Acetaldehyd, Chloral) ergaben keine Verbindung. Beim kalten Lösen von 0,5 g in 30 cm³ Acetessigester und nachfolgendem Erwärmen auf 60° entstand beim Reiben ein Nadelfilz, der aus der soeben beschriebenen Acetonverbindung bestand; der Acetessigester hat also Ketonspaltung erlitten.

Mit 1 Mol Acetylaceton. 0,3 g Hexahydrat werden in 15 cm³ Acetylaceton kalt gelöst und auf 40—50° erwärmt, wobei ein farbloser, feinhaariger Nadelfilz ausfällt. Nach mehrstündigem Stehen auf Eis wird der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Beim Erhitzen auf etwa 160° wird die Verbindung rötlich und zersetzt sich total gegen 180°.

5,310 mg Subst. gaben 7,655 mg CO_2 und 1,215 mg H_2O
0,1455 g Subst. gaben 0,0820 g Farbstoff

$C_{18}H_{10}O_8Cl_2S_4Na_2$, $C_5H_8O_2$ Ber. C 39,47 H 2,59 Farbstoff 56,22%
Gef. „ 39,32 „ 2,56 „ 56,36%

[1]) Zur Farbstoffbestimmung wurden 0,2 g in 15 cm³ Pyridin gelöst und 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren erwärmt. Nach Zusatz von 80 cm³ Wasser wurde mit 25 cm³ konz. Salzsäure (ohne Eisen(III)-salz) angesäuert und erkalten gelassen.

Pyridinsalz. Eine Lösung von 1 g Hexahydrat in 80 cm³ kaltem Wasser wird unter Rühren mit 1 g frisch bereitetem Pyridin-hydrochlorid versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser wird er in 10 cm³ Pyridin unter Erwärmen auf 30° und allmählichem Zusatz von 5 cm³ Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle 10 Minuten gerührt und filtriert. Das gelbliche Filtrat wird mit 60 cm³ Wasser versetzt und mit Eis gekühlt, worauf beim Reiben mit dem Glasstab farblose trikline Kryställchen in guter Ausbeute entstehen. Nach Absaugen und Waschen mit Äther werden diese im Vakuumexsikkator getrocknet. Sie sind völlig haltbar und bestehen aus dem Di-pyridinsalz (ohne Krystallpyridin).

4,762 mg Subst. gaben 8,194 mg CO_2 und 1,353 mg H_2O
5,872 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N_2 (19°, 744 mm)
0,1988; 0,2037 g Subst. gaben 0,1097; 0,1121 g Farbstoff[1])

$C_{18}H_{12}O_8Cl_2S_4$, 2 C_5H_5N Ber. C 47,11 H 3,11 N 3,93 Farbstoff 55,11%
Gef. „ 46,93 „ 3,18 „ 4,15 „ 55,18; 55,03%

Anilinsalz. Zu einer Lösung von 1 g Anilin-hydrochlorid in 2 cm³ kaltem Wasser gibt man unter Rühren in 10 Minuten tropfenweise die Lösung von 1 g Hexahydrat in 50 cm³ Wasser hinzu. Sofort fällt ein farbloser feinkrystalliner Niederschlag aus, der nach Absaugen mit Wasser und Äther gewaschen wird. Das farblose Salz färbt sich nach einer Stunde schwach rötlich. Es ist schwerlöslich, beim Erwärmen auf 60° tritt Rosafärbung ein.

5,207 mg Subst. gaben 9,283 mg CO_2 und 1,680 mg H_2O
7,261 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N_2 (18°, 740 mm)

$C_{18}H_{12}O_8Cl_2S_4$, 2 $C_6H_5NH_2$ Ber. C 48,56 H 3,54 N 3,78%
Gef. „ 48,62 „ 3,61 „ 3,82%

Benzidinsalz. Zu einer Lösung von 1 g Benzidin-hydrochlorid in 1 Liter Wasser tropft man unter Rühren die Lösung von 1 g Hexahydrat in 50 cm³ Wasser hinzu. Sofort fällt ein feinkrystalliner Niederschlag aus, der nach dem Waschen rein weiss ist, sich aber in einer Stunde rötlich färbt. Die Substanz ist sehr schwer löslich.

4,680 mg Subst. gaben 8,365 mg CO_2 und 1,376 mg H_2O
6,125 mg Subst. gaben 0,207 cm³ N_2 (20°, 741 mm)

$C_{18}H_{12}O_8Cl_2S_4$, $C_{12}H_{12}N_2$ Ber. C 48,69 H 3,27 N 3,79%
Gef. „ 48,76 „ 3,29 „ 3,84%

Indigosolgrün IB (IV).

Versuche zur Umsetzung mit den Hydrochloriden des Pyridins, Anilins und Benzidins gaben rote Fällungen, die beim Absaugen in eine klebrige Masse übergingen.

In Alkohol oder Aceton ist das Indigosolgrün schwerlöslich; Komplexe wurden nicht beobachtet. Ein mit warmem Aceton oder Alkohol im *Soxhlet*-Apparat bereiteter Auszug gab teils direkt, teils mit Äther eine amorphe Fällung, die beim Abfiltrieren zerfloss und sich oxydierte.

IV. Diffusion.

Eine 2-proz. Gelatine-Gallerte, die mit einem Tropfen verdünntem Ammoniak neutralisiert war, wurde in Reagensgläser gegossen und nach Erstarren bei Zimmertemperatur mit 5 cm³ einer 0,15-proz. Indigosollösung übergossen, die in ihrer Konzentration den zu andern Versuchen verwendeten Lösungen entsprach. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, von denen die eine nach 48 Stunden, die andere nach 72 Stunden in folgender Weise aufgearbeitet wurde.

[1]) Durch Lösen in Pyridin, Versetzen mit heissem Wasser, Ansäuern und Zusatz von Eisen(III)-salz.

Nach Abgiessen der wässrigen Lösung und mehrmaligem Dekantieren mit kaltem Wasser wurde mit dem Spatel ein segmentförmiger Kanal an der ganzen Länge der Säule hinab bis zum Boden ausgestochen und mit Standard-Eisen(III)-salzlösung gefüllt. Einige Indigosole brauchen zwar Wärme zur Entwicklung, doch konnte diese durch Stehen im Sonnenlicht ersetzt werden. Nach zwei Stunden waren die Färbungen entwickelt und die zurückgelegte Diffusionsstrecke konnte in Millimetern abgelesen werden.

V. Chromatographie.

Hier wurden verdünntere (0,04-proz.) wässrige Lösungen der Indigosole verwendet und zwar wurde auf eine nasse Adsorptionssäule von 170 mm Höhe und 13 mm Weite eine Lösung von 2 mg in 5 cm³ Wasser aufgegossen und nach Einsickern durch portionsweises Aufgiessen von je 5 cm³ destilliertem Wasser entwickelt. Als adsorptionsmittel diente Aluminiumoxyd *Merck*, das nach *Ruggli* und *Jensen*[1]) aktiviert war, sowie Calciumcarbonat.

Nur das Indigosolgrün zeigt eine (rote) Farbe; es konnte direkt festgestellt werden, dass es oben am Anfang der Säule stark adsorbiert wird. Die Farbe kann durch Aufgiessen von Eisen(III)-salz zu Grün entwickelt werden[2]). Die andern drei Indigosole zeigten sowohl gegen Aluminiumoxyd wie Calciumcarbonat geringe Adsorbierbarkeit und liefen verhältnismässig rasch durch.

Da für ihre Entwicklung zum sichtbaren unlöslichen Farbstoff ein Aufgiessen der sauren Eisen(III)-salzlösung nicht in Frage kam, wurde die aus der Säule abtropfende Flüssigkeit direkt in saure Eisen(III)-salz-Standardlösung (3-fach verdünnt) hineinfiltriert. Da Rosa und Blau O4B nur in der Wärme oxydiert werden, muss die unten vorgelegte Eisen(III)-salzlösung auf 60—70° gehalten werden. Dabei erscheint zuerst das Rosa, das ja auch nach der Diffusionsmessung den höchsten Dispersionsgrad besitzt. Die beiden Blau (O und O4B) folgen dann fast gleichzeitig, was bei ihrer verschiedenen Diffusionsfähigkeit auffällig ist. Um den geringen Unterschied in ihrem Verhalten festzustellen, wurde die Tatsache benutzt, dass Indigosol O in der Kälte, O4B hingegen erst in der Wärme oxydiert wird. Es wurden daher jeweils 5 cm³ farbloses Filtrat aufgefangen, mit kalter Eisen(III)-salzlösung behandelt, der Indigo abfiltriert und das Filtrat erwärmt, um auf O4B zu prüfen. In der 4. Portion von 5 cm³ erschien das Indigosol O (nach Abfiltrieren des Indigos und Erwärmen keine erneute Blaufärbung), in der 5.—7. waren beide nach-

[1]) Helv. **18**, 627 (1935).

[2]) Genau genommen, fanden sich 1—2 cm tiefer noch zwei schwache Zonen des Grün, die entweder auf Anwesenheit kleiner Mengen höher disperser Anteile oder einer geringen Beimischung des technischen Produktes beruhen.

weisbar, während in der 8. Portion erst beim Erwärmen ein blauer Niederschlag erschien. Daraus geht die etwas langsamere Diffusion des Indigosols O4B (II) hervor.

VI. Adsorptionsversuche.

Das Aufziehvermögen wurde in Prozent des anfangs in Lösung vorhandenen Gesamt-Indigosols auf Grund von Adsorptionsversuchen in der früher beschriebenen Weise[1]) bestimmt. In 100 cm³ destilliertem Wasser wurden 0,15 g 100-proz. Indigosol gelöst, das in Form eines reinen wohldefinierten Hydrates abgewogen wurde. So wurde z. B. beim Indigosol O4B das Hexahydrat verwendet von dem für jeden Versuch 0,1707 g abgewogen wurden. In Praxi wurden grössere Mengen Lösung für den Tagesbedarf auf einmal hergestellt, längeres Aufbewahren wurde jedoch vermieden.

Die Lösungen wurden in guten Porzellanbechern im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, mit 5 g Baumwolle in Strangform versetzt und bei völlig untergetauchtem Strang gelegentlich umgerührt[2]). Das Eindampfen wurde durch aufgesetzte Rückflusskolben verhindert, so dass das Volum konstant blieb.

Die Menge des adsorbierten Indigosols wurde nach 1 Stunde durch analytische Bestimmung des in Lösung gebliebenen Indigosols in 50 cm³ der Restflotte bestimmt, worauf der Gehalt durch Multiplikation mit 2 das gesamte in Lösung verbliebene Indigosol ergab. Während bei früheren Arbeiten mit Azofarbstoffen titrimetrisch gearbeitet wurde, bewährte sich hier die gewichtsanalytische Bestimmung, d. h. die oxydative Spaltung und Wägung des Küpenfarbstoffs in der oben angegebenen Weise. Bei den Versuchen mit Baumwolle musste vom gewogenen Farbstoff (aus 50 cm³ Flotte) jeweils zur Korrektur 1 mg abgezogen werden, da Blindversuche ergaben, dass die benutzten Baumwollstränge von 5 g diese kleine Substanzmenge in Form feinster Fäserchen abgaben, die mitgewogen wurden. Bei der späteren Abziehprobe betrug die Korrektur nur 0,5 mg.

Soweit Abziehproben ausgeführt wurden, erfolgten sie ganz einheitlich nach dem früher beschriebenen Schema durch Einlegen des kurz mit kaltem Wasser gespülten Stranges[3]) in 100 cm³ Wasser der Anfangstemperatur 100°, das man 24 Stunden erkalten liess, um darauf den Gehalt der Abziehflotte zu bestimmen.

Die meisten Versuche, namentlich an charakterischen Kurvenpunkten, wurden wiederholt und gaben eine vorzügliche Konstanz der Werte innerhalb 0,5% Indigosol. Die Ergebnisse wurden auch durch Blindversuche ohne Baumwolle kontrolliert. Jeder Kurvenpunkt entspricht einem besonderen Versuch, auch bei der Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit und des Einflusses von Salz, Alkohol, Säuren und Basen. Die Abziehversuche wurden selbstverständlich mit den gebrauchten Strängen ausgeführt.

---

[1]) Vgl. namentlich *P. Ruggli*, *Melliand*'s Textilber. **15**, 68 (1934), sowie Diss. *Max Stäuble*, Basel 1940.

[2]) Auch hiefür wurden loc. cit. genaue Vorschriften gegeben.

[3]) Zur Entfernung der anhaftenden Lösung.

Zusammenfassung.

1. Es liess sich eine brauchbare Analysenmethode finden, die erlaubt, die Indigosole unter Vermeidung einer Überoxydation quantitativ zu den ihnen zugrundeliegenden Küpenfarbstoffen zu oxydieren.

2. Aus den technischen Produkten von Indigosol O, O4B und Rosa IR extra wurden die betreffenden Indigosole durch ein Reinigungsverfahren isoliert und durch Salze, Solvate und Komplexsalze charakterisiert.

3. Beim Vergleich der Adsorption an Aluminiumoxyd mit der Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatine kann im wesentlichen eine Übereinstimmung der Resultate festgestellt werden.

Die Adsorption an Baumwolle wird durch niedere Temperaturen begünstigt. Eine Ausnahme hiervon macht das Indigosolgrün IB, dessen maximale Adsorptionswerte im mittleren Temperaturbereich liegen. Die Maximalwerte von Indigosol O4B und Grün IB entsprechen ungefähr einem mittelguten Benzidinfarbstoff (Kongorot), während Indigosol O und Rosa IR extra nur beschränkte Baumwollaffinität zeigen.

4. Die Haftfestigkeit (Substantivität) der Indigosole ist in Folge ihrer im Vergleich zu den gewöhnlichen substantiven Farbstoffen charakteristisch grossen Abziehbarkeit (Desorption) gering. Die Adsorption der Indigosole ist weitgehend reversibel, doch ist diese Eigenschaft natürlich für die technische Verwendung der Indigosole belanglos, weil sie als solche keiner Abziehprobe unterworfen, sondern direkt zum unlöslichen Küpenfarbstoff oxydiert werden.

5. Die Versuche über die Abhängigkeit der Adsorption von der Grösse des Salzzusatzes haben die Nützlichkeit der Anwendung von verhältnismässig grossen Salzmengen bei allen neutralen Aufziehversuchen bewiesen.

Wenn auch das Indigosol O4B (II) nach seiner mittleren Diffusionsfähigkeit nicht zu den typischen Kolloiden gehört, so zeigt sich doch der grössere Salzeinfluss eines 2-wertigen Kations gegenüber einem 1-wertigen Kation bei gleicher Konzentration derselben recht deutlich (Schulze'sche Regel).

Ein Zusatz von Alkohol verringert hingegen die Adsorption infolge des bekannten dispergierenden Einflusses.

6. Gegenüber den Neutralwerten zeigen die Adsorptionswerte der Indigosole im alkalischen Bereich eine Verringerung, während sie im sauren Bereich eine beachtenswerte Steigerung erfahren. Entsprechend einer viel geringeren Abziehbarkeit bei „sauren Adsorptionsversuchen" nimmt auch die Substantivität erheblich zu.

Curriculum vitae.

Ich, Max Stäuble, wurde am 5. November 1914 in Basel geboren als Sohn des Hermann Stäuble, Werkmeister, von Basel, und seiner Gattin Seline, geb. Jaeck, von Belfort.

Nach dem Besuche der Primarschule trat ich in das mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium über, wo ich im Frühjahr 1933 das Reifezeugnis erhielt.

Zum Studium der Chemie immatrikulierte ich mich an der Universität Basel im S.-S. 1933. Ich arbeitete zunächst in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, bei welchem ich im W.-S. 1935/36 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ablegte. Unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe erfolgte sodann meine Einführung in die organische Chemie und deren praktische Arbeiten. Unter Herrn Prof. Dr. P. Ruggli bestand ich im Februar 1938 das Vorexamen in organischer Chemie.

Auf Anregung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, begann ich hierauf mit der Ausführung der vorliegenden Dissertationsarbeit, die ich im Sommer 1940 während eines Urlaubes vom Aktivdienst abschloss.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Bernoulli, Buchner, Erlenmeyer, Fichter, Flatt, Hagenbach, Kuhn, Reinhard, Ruggli, Rupe, Wehrli und Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen bestens danken.

Es ist mir eine besonders angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen für meine Dissertationsarbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.